

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-014723

(43)Date of publication of application : 19.01.2001

(51)Int.Cl.

G11B 7/24

(21)Application number : 11-179360

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 25.06.1999

(72)Inventor : HIROTSUNE AKEMI
SHINTANI TOSHIMICHI
TERAO MOTOYASU
ANDO KEIKICHI
ANZAI YUMIKO

(54) INFORMATION RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide good recording and reproducing characteristics in recording and reproduction with blue laser by disposing an information recording thin film which records information by a change of its atomic arrangement caused by irradiation with light as a recording layer on a substrate and making the refractive index of the recording thin film in the amorphous state at wavelength for reproduction higher than that in the crystalline state.

SOLUTION: An information recording thin film which records information by a change of its atomic arrangement caused by irradiation with light is disposed on a substrate and the refractive index of the recording thin film in the amorphous state at wavelength for reproduction is made higher than that in the crystalline state. When recording is carried out on the recording thin film, the reflectance in the amorphous state is lower than that in the crystalline state and recording starting power in the recording of the shortest mark on the amorphous state is equal to or smaller than that in the recording of the shortest mark on the crystalline state under the same conditions. When the recording thin film is used for a high density rewritable phase change type information recording medium for blue laser, good recording characteristics are provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-14723

(P2001-14723A)

(43) 公開日 平成13年1月19日 (2001.1.19)

(51) IntCl.⁷

G 1 1 B 7/24

識別記号

5 1 1

F I

G 1 1 B 7/24

データベース(参考)

5 1 1 5 D 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願平11-179360

(22) 出願日

平成11年6月25日 (1999.6.25)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 廣常 朱美

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72) 発明者 新谷 俊通

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(74) 代理人 100075096

弁理士 作田 康夫

最終頁に続く

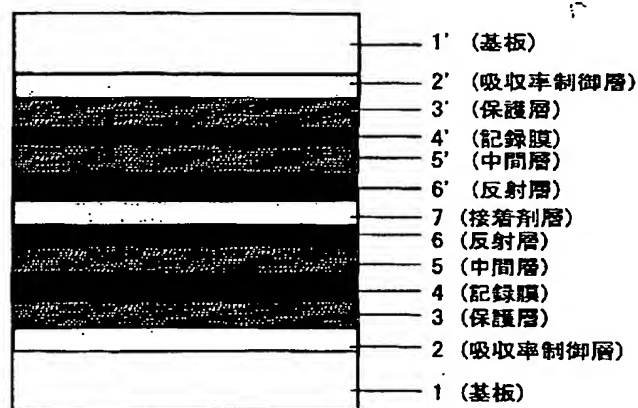
(54) 【発明の名称】 情報記録媒体

(57) 【要約】

【目的】 青色レーザで記録・再生を行う場合に情報記録用媒体が良好な記録・再生特性を持つこと。

【構成】 情報記録媒体において、基板上に、光の照射によって生じる原子配列変化により情報が記録される情報記録用薄膜を記録層として備え、かつ再生波長における前記記録膜の非晶質状態の n (屈折率) が結晶状態の n より大きい特徴を持つことにより、良好な記録・再生特性を持つ。

図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に、光の照射によって生じる原子配列変化により情報が記録される情報記録用薄膜を記録層として備え、かつ再生波長における前記記録膜の非晶質状態の n （屈折率）が結晶状態の n より大きいことを特徴とする情報記録媒体。

【請求項2】前記記録膜の上に記録を行った場合、非晶質状態の反射率が結晶状態の反射率より低く、非晶質状態上に最短マークを記録した場合の記録開始パワーが結晶状態上に同条件で最短マークを記録した場合の記録開始パワーが同じまたはより小さくなることを特徴とする請求項1に記載の情報記録媒体。

【請求項3】前記記録膜の基板の間に吸収率制御層が積層された構造を持つことを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載の情報記録媒体。

【請求項4】前記吸収率制御層の膜厚が5nm以上40nm以下の範囲にあることを特徴とする請求項3に記載の情報記録媒体。

【請求項5】前記吸収率制御層が不定比化合物からなることを特徴とする請求項3～4のいずれかに記載の情報記録媒体。

【請求項6】前記記録膜の上に記録を行った場合、非晶質状態の反射率が結晶状態の反射率より高く、非晶質状態上に最短マークを記録した場合の記録開始パワーが結晶状態上に同条件で最短マークを記録した場合の記録開始パワーが同じまたはより小さくなることを特徴とする請求項1に記載の情報記録媒体。

【請求項7】前記記録膜と少なくとも1層の保護層を備え、かつ光入射側から保護層、記録層の順に積層され、その次に少なくとも1層の中間層を介して少なくとも1層の反射層が積層された構造を持ち、かつ前記中間層の膜厚 d （nm）が、 a を0以上の整数、 b を中間層の屈折率、 λ （nm）を再生光の波長としたとき

$$0.5 \times a \times \lambda \div b + 0.16 \leq d \leq 0.5 \times a \times \lambda \div b + 0.39$$

の範囲にあることを特徴とする請求項6に記載の情報記録媒体。

【請求項8】前記中間層と反射層の間に吸収率制御層が積層された構造を持つことを特徴とする請求項6～7のいずれかに記載の情報記録媒体。

【請求項9】前記吸収率制御層が不定比化合物からなることを特徴とする請求項6～8のいずれかに記載の情報記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光ディスクに用いられる情報記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】レーザ光を照射して薄膜（記録膜）に情報を記録する原理は種々知られているが、そのうちで膜

材料の相転移（相変化とも呼ばれる）やフォトダークニングなど、レーザ光の照射による原子配列変化を利用するものは、薄膜の変形をほとんど伴わないため、2枚のディスク部材を直接貼り合わせて両面ディスク構造の情報記録媒体が得られるという長所を持つ。

【0003】通常の光ディスクでは、波長が660nm付近の一般に赤色レーザと言われている光源を用いている。これら情報記録媒体は基板上に保護層、GeSbTe系等の記録膜、ZnS-SiO₂系保護層、反射層という構成からなり、660nm付近の波長では記録膜の n （屈折率）は結晶状態の方が非晶質状態より大きい。

【0004】反射率は結晶状態の方が非晶質状態より高い。これにより、記録膜における吸収率は非晶質状態の方が大きくなる。この状態でオーバーライトを行うと、非晶質状態の記録マーク部は結晶状態部よりも昇温しやすいので、新しく記録したマークがより大きくなってしまい、再生信号に歪みが生じる。

【0005】これを防ぐために、記録膜における結晶状態の吸収率を非晶質状態の吸収率より大きくする試みがなされてきた。例えば、文献1（山田他3名、信学技報MR92-71, CPM92-148(1992-12)P.37）には赤色レーザの波長において結晶状態の反射率が非晶質状態より高いタイプの媒体において、10nmの非常に薄いAu反射層を設けることにより吸収率を逆転させている。

【0006】一方、410nm付近の波長では記録膜の n （屈折率）は結晶状態の方が非晶質状態より小さいため、結晶状態の反射率を非晶質状態の反射率より高く、かつ吸収率比を大きくすることは困難である。この付近の短波長のレーザは一般に、長波長の赤色レーザと対比させて青色、青緑色、青紫色、緑色レーザと呼ばれているが本明細書中では、まとめて青色レーザと呼ぶ。

【0007】なお、本明細書では、結晶-非晶質間の相変化ばかりでなく、融解（液相への変化）と再結晶化、結晶状態-結晶状態間の相変化も含むものとして「相変化」という用語を使用する。マークエッジ記録とは、記録マークのエッジ部分を信号の“1”に、マーク間およびマーク内を信号の“0”に対応させた記録方式のことをいう。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従来の情報記録用媒体はいずれも、青色レーザを用いた高密度の書き換え可能な相転移型の情報記録用媒体として用いる場合、記録特性が悪いという問題を有している。

【0009】そこで、この発明の目的は、青色レーザで記録・再生を行った場合に良好な記録・再生特性を持つ情報記録用媒体を提供することに有る。

【0010】

【課題を解決するための手段】（1）情報記録媒体において、基板上に、光の照射によって生じる原子配列変化

により情報が記録される情報記録用薄膜を記録層として備え、かつ再生波長における前記記録膜の非晶質状態の n （屈折率）が結晶状態の n より大きいことを特徴とする。

【0011】（2）1に記載の情報記録媒体において、前記記録膜の上に記録を行った場合、非晶質状態の反射率が結晶状態の反射率より低く、非晶質状態上に最短マークを記録した場合の記録開始パワーが結晶状態上に同条件で最短マークを記録した場合の記録開始パワーが同じまたはより小さくなることを特徴とする。

【0012】（3）2に記載の情報記録媒体において、前記記録膜の基板の間に吸収率制御層が積層された構造を持つことを特徴とする。

【0013】（4）3に記載の情報記録媒体において、前記吸収率制御層の膜厚が5nm以上40nm以下の範囲にあることを特徴とする。

【0014】（5）3～4のいずれか1つに記載の情報記録媒体において、前記吸収率制御層が不定比化合物からなることを特徴とする。

【0015】（6）1に記載の情報記録媒体において前記記録膜の上に記録を行った場合、非晶質状態の反射率が結晶状態の反射率より高く、非晶質状態上に最短マークを記録した場合の記録開始パワーが結晶状態上に同条件で最短マークを記録した場合の記録開始パワーが同じまたはより小さくなることを特徴とする。

【0016】（7）6に記載の情報記録媒体において前記記録膜と少なくとも1層の保護層を備え、かつ光入射側から保護層、記録層の順に積層され、その次に少なくとも1層の中間層を介して少なくとも1層の反射層が積層された構造を持ち、かつ前記中間層の膜厚 d （nm）が、 a を0以上の整数、 b を中間層の屈折率、 λ （nm）を再生光の波長としたとき

$$0.5 \times a \times \lambda \div b + 0.16 \leq d \leq 0.5 \times a \times \lambda \div b + 0.39$$

の範囲にあることを特徴とする。

【0017】（8）6～7のいずれか1つに記載の情報記録媒体において、前記中間層と反射層の間に吸収率制御層が積層された構造を持つことを特徴とする。

【0018】（9）6～8のいずれか1つに記載の情報記録媒体において、前記吸収率制御層が不定比化合物からなることを特徴とする。

【0019】（10）上記吸収率制御層膜厚は、薄くするとオーバーライト後のジッターが増加し、また厚くすると、変調度が増加することがわかった。吸収率制御層膜厚は3nm以上、40nm以下が好ましく、5nm以上、20nm以下であることを特徴とする。

【0020】上記吸収率制御層の n は1.5以上、5以下が好ましく、2以上、4以下であることを特徴とする。上記吸収率制御層の k は0.4以上、4以下が好ましく、1以上、3以下であることを特徴とする。

【0021】上記吸収率制御層中のCr量が22mol%以上、43mol%以下であることを特徴とする。

【0022】上記吸収率制御層に用いたCr-O膜に代わる材料としては、V-O、Co-O、Cu-O、Mo-O、W-O、Fe-O、Sb-O、Mn-O、Ti-O、Ge-O、Pt-O、Ni-O、Nb-O、Pd-O、Be-O、Ta-Oを用いると同様の結果が得られた。この他、Ta-N、Al-N、B-N、Cr-N、Ge-N、Hf-N、Si-N、Al-Si-N系材料、Si-O-N系材料、Ti-N、Zr-N、なども用いることが出来る。この他、Si-O、Al-O、Be-O、Bi-O、Ni-O、Pb-O、Pd-O、Sn-O、Sc-O、Sr-O、Th-O、Te-O、Y-O、Zr-O、などの酸化物、ZnS、Sb₂S₃、CdS、In₂S₃、Ga₂S₃、GeS、SnS₂、PbS、Bi₂S₃、SrS、MgS、CrS、CeS、Ta₂S₅、などの硫化物、SnSe₂、Sb₂Se₃、CdSe、ZnSe、In₂Se₃、Ga₂Se₃、GeSe、GeSe₂、SnSe、PbSe、Bi₂Se₃などのセレン化物、CeF₃、MgF₂、CaF₂、TiF₃、NiF₃、FeF₂、FeF₃などの弗化物、あるいはSi、Ge、TiB₂、B₄C、B、CrB、HfB₂、TiB₂、WB、などのホウ素化合物、C、Cr₃C₂、Cr₂₃C₆、Cr₇C₃、Fe₃C、Mo₂C、WC、W₂C、HfC、TaC、CaC₂、などの炭化物または、上記の材料に近い組成のものを用いてもよいが各吸収率制御層の k は0.4以上、4以下であることが好ましい。また、これらの混合材料でもよい。これら吸収率制御層は化学量論組成からずれた不定比化合物であると、消衰係数 k が0.4より大きくなるため好ましい。

【0023】これらのなかでは、Cr-Oは接着力が大きく、熱安定性も高いため好ましかった。吸収率制御層材料中の化合物および／または金属単体の融点が記録膜の融点（約600℃）より高いと、1万回書き換え時のジッター上昇が小さくできる。両者の融点が600℃以上の場合、3%以下に抑制できよりこのまじい。

【0024】吸収率制御層は、図4に示したように光学特性が波長に対して急激な変化をしない材料を選ぶ必要がある。波長が変化した際に急激な変化がある材料を使用すると、生産性が低下したり、環境温度によって光源波長のずれが生じた場合に光学特性が変わり、再生特性が悪くなるという欠点がある。

【0025】また、吸収率制御層中の不純物元素が吸収率制御層成分の2原子%を超えると10回書き換え後の前エッジまたは後エッジのジッターが15%を超えることがわかった。さらに不純物元素が5原子%を超えるとジッターが18%以上になることがわかった。したがって、吸収率制御層中の不純物元素が吸収率制御層成分の5原子%以下が書き換え特性の劣化を少なく出来、好ましい。2原子%以下であるとさらに好ましかった。

【0026】青色レーザでは赤色レーザに比べて高出力のレーザの作製が困難なため、媒体の記録感度がより必要である。そのため、吸収率制御層に熱伝導率が高い材料、例えばAu、Al、Cu等を用いると記録膜が急冷されて消え残りが生じ易くなるため、好ましくない。しかし、中間層の膜厚を100nm以上と非常に厚くすれば、反射層方向への熱の逃げを抑制してやや徐冷な構造になるため熱伝導率の高い材料を使用することが可能である。

【0027】(11)保護層を(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀により形成することを特徴とする。

【0028】保護層の(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀に代わる材料としては、ZnSとSiO₂の混合比を変えたものが好ましい。また、ZnS、Si-N系材料、Si-O-N系材料、SiO₂、SiO、TiO₂、Al₂O₃、Y₂O₃、CeO₂、La₂O₃、In₂O₃、GeO、GeO₂、PbO、SnO、SnO₂、BeO、Bi₂O₃、TeO₂、WO₂、WO₃、Sc₂O₃、Ta₂O₅、ZrO₂、Cu₂O、MgOなどの酸化物、Ta₃N₅、AlN、BN、Si₃N₄、GeN、Al-Si-N系材料(例えばAlSiN₂)などの窒化物、ZnS、Sb₂S₃、CdS、In₂S₃、Ga₂S₃、GeS、SnS₂、PbS、Bi₂S₃などの硫化物、SnSe₂、Sb₂Se₃、CdSe、ZnSe、In₂Se₃、Ga₂Se₃、GeSe、GeSe₂、SnSe、PbSe、Bi₂Se₃などのセレン化物、CeF₃、MgF₂、CaF₂などの弗化物、あるいはSi、Ge、TiB₂、B₄C、B、C、または、上記の材料に近い組成のものを用いてもよい。また、ZnS-SiO₂、ZnS-Al₂O₃、などこれらの混合材料の層やこれらの多重層でもよい。この中で、ZnSはnが大きく変調度を大きく保つことができるため、これを60mol%以上含む混合物の場合、ZnSのnが大きい点と酸化物の化学安定性の良い点が組み合わされる。ZnSはさらにスパッタレートが大きく、ZnSが80mol%以上を占めると製膜時間が短くできる。この他の硫化物、セレン化物でもこれに近い特性が得られた。

【0029】これら化合物における元素比は、例えば酸化物、硫化物において金属元素と酸素元素の比、または金属元素と硫化物元素については、Al₂O₃、Y₂O₃、La₂O₃は2:3、SiO₂、ZrO₂、GeO₂は1:2、Ta₂O₅は2:5、ZnSは1:1という比をとるかその比に近いことが好ましいが、その比から外れていても同様の効果は得られる。上記整数比から外れている場合、例えばAl-OはAlとOの比率がAl₂O₃からAl量で±10原子%以下、Si-OはSiとOの比率がSiO₂からSi量で±10原子%以下等、金属元素量のずれが10原子%以下が好ましい。10原子%以上ずれると、光学特性が変化するため、変調度が10%以上低下した。

【0030】保護層2および保護層2の代わりの材料は、各保護層全原子数の90%以上であることが好ましい。上記材料以外の不純物が10原子%以上になると、書き換え回数が1/2以下になる等、書き換え特性の劣化が見られた。

【0031】本実施例で用いた保護層nが2.4以上にすると変調度が47%にできより好ましい。消衰係数については0または0に近いことが好ましい。

【0032】保護層を2層以上にし、記録膜側の保護層材料をCr₂O₃にすると、多数回書き換え時に記録膜へZn、Sの拡散を抑制でき、書き換え特性が良好であることがわかった。

【0033】記録膜側の保護層材料のCr₂O₃に代わる材料としては、CoOまたはGeO₂、NiO、これらとCr₂O₃の混合物が好ましい。次いで、Cr₂O₃にSiO₂、Ta₂O₅、Al₂O₃、ZrO₂-Y₂O₃を混合した混合物が良好である。これら酸化物は消衰係数kが小さく、下部界面層における吸収が非常に小さい。そのため、変調度が大きく保てるという利点がある。

【0034】また、AlN、BN、CrN、Cr₂N、GeN、HfN、Si₃N₄、Al-Si-N系材料(例えばAlSiN₂)、Si-N系材料、Si-O-N系材料、Ta₃N₅、TiN、ZrN、などの窒化物は接着力が大きくなり、外部衝撃による情報記録媒体の劣化が小さく、より好ましい。窒素が含まれた記録膜組成またはそれに近い組成の材料でも接着力が向上する。

【0035】その他、BeO、Bi₂O₃、CeO₂、Cu₂O、CuO、CdO、Dy₂O₃、FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄、GeO、GeO₂、HfO₂、In₂O₃、La₂O₃、MgO、MnO、MoO₂、MoO₃、NbO、NbO₂、PbO、PdO、SnO、SnO₂、Sc₂O₃、SrO、ThO₂、TiO₂、Ti₂O₃、TiO、TeO₂、VO、V₂O₃、VO₂、WO₂、WO₃などの酸化物、C、Cr₃C₂、Cr₂₃C₆、Cr₇C₃、Fe₃C、Mo₂C、WC、W₂C、HfC、TaC、CaC₂などの炭化物または、上記の材料に近い組成のものを用いてもよい。また、これらの混合材料でもよい。

【0036】記録膜側の保護層を設けた場合は、Zn、S等の記録膜中への拡散が防止でき、消え残りが増加するのを抑制できる。さらに、記録感度を低下させないためには、25nm以下とすることが好ましく、以下ではより好ましかった。均一な膜形成ができるのは約2nm以上であり、5nm以上がさらに良好であった。これより、記録膜側の保護層膜厚を2~25nmとすると記録・再生特性がより良くなり、好ましい。

【0037】(12)上記記録膜をAg₈Ge₁₉Sb₂₆Te₄₇により形成することを特徴とする。

【0038】記録膜のAg₈Ge₁₉Sb₂₆Te₄₇に代わる材料としては、Ag-Ge-Sb-Te系材料で組成

比の異なるものが変調度が大きくなり好ましい。記録膜中のAg量が多いと短波長での反射率変化が大きくなるが、結晶化速度は遅くなる。従って、添加されるAg量が2原子%以上、10原子%以下が好ましい。しかし、Agの添加されていないGe-Sb-Te系材料でもオーバーライトは可能である。し、Agの代わりにGe-Sb-TeにAgの代わりに記録膜へ添加する元素としては、Cr, W, Mo, Pt, Co, Ni, Pd, Si, Au, Cu, V, Mn, Fe, Ti, Biのいずれかのうちの少なくとも一つで置き換えても、オーバーライト特性が良好であることがわかった。

【0039】上記記録膜は6nm以上、25nm以下が好ましく、7nm以上、20nm以下であればより好ましい。

【0040】(13) 中間層をZnS-SiO₂により形成することを特徴とする。

【0041】中間層のZnS-SiO₂に代わる材料としては、Si-N系材料、Si-O-N系材料、ZnS, SiO₂, SiO, TiO₂, Al₂O₃, Y₂O₃, CeO₂, La₂O₃, In₂O₃, GeO, GeO₂, PbO, SnO, SnO₂, BeO, Bi₂O₃, TeO₂, WO₂, WO₃, Sc₂O₃, Ta₂O₅, ZrO₂, Cu₂O, MgOなどの酸化物、Ta₃N, Al₃N, BN, Si₃N₄, Ge₃N₄, Al-Si-N系材料(例えばAlSiN₂)などの窒化物、ZnS, Sb₂S₃, CdS, In₂S₃, Ga₂S₃, GeS, SnS₂, PbS, Bi₂S₃などの硫化物、SnSe₂, Sb₂Se₃, CdSe, ZnSe, In₂Se₃, Ga₂Se₃, GeSe, GeS₂, SnSe, PbSe, Bi₂Se₃などのセレン化物、CeF₃, MgF₂, CaF₂などの弗化物、あるいはSi, Ge, TiB₂, B₄C, B, C, または、上記の材料に近い組成のものを用いてもよい。また、ZnS-SiO₂, ZnS-Al₂O₃, などこれらの混合材料の層やこれらの多重層でもよい。この中で、屈折率が小さい材料用いると変調度を大きくできる。屈折率が2.1以下だと変調度を47%以上にでき、より良好なことがわかった。消衰係数については0または0に近いことが好ましい。

【0042】これら化合物における元素比は、例えば酸化物、硫化物において金属元素と酸素元素の比、または金属元素と硫化物元素については、Al₂O₃, Y₂O₃, La₂O₃は2:3, SiO₂, ZrO₂, GeO₂は1:2, Ta₂O₅は2:5, ZnSは1:1という比をとるかその比に近いことが好ましいが、その比から外れていても同様の効果は得られる。上記整数比から外れている場合、例えばAl-OはAlとOの比率がAl₂O₃からAl量が±10原子%以下, Si-OはSiとOの比率がSiO₂からSi量が±10原子%以下等, 金属元素量のずれが10原子%以下が好ましい。10原子%以上

上低下した。

【0043】中間層5および中間層5の代わりの材料は、各保護層全原子数の90%以上であることが好ましい。上記材料以外の不純物が10原子%以上になると、書き換え回数が1/2以下になる等、書き換え特性の劣化が見られた。

【0044】記録膜側に中間層を2層以上にし、記録膜側の中間層材料をCr₂O₃にすると、多数回書き換え時に記録膜へZn, Sの拡散を抑制でき、書き換え特性が良好であることがわかった。

【0045】(14) 反射層がAl-Crからなることを特徴とする。

【0046】Al-Crの代わりの反射層の材料としては、Al-Ag, Al-Cu, Al-Ti等Al合金を主成分とするものが好ましい。Alも使用可能である。

【0047】これより、Al合金中のAl以外の元素の含有量は0.5原子%以上4原子%以下の範囲にすると、多数回書き換え時の特性およびビットエラーレートが良好になり、1原子%以上2原子%以下の範囲ではより良好になることがわかった。上記以外のAl合金でも同様の特性が得られた。

【0048】次いで、Au, Ag, Cu, Ni, Fe, Co, Cr, Ti, Pd, Pt, W, Ta, Mo, Sb, Bi, Dy, Cd, Mn, Mg, Vの元素単体、またはAu合金, Ag合金, Cu合金, Pd合金, Pt合金, などこれらを主成分とする合金、あるいはこれら同志の合金よりなる層を用いてもよい。このように、反射層は、金属元素、半金属元素、これらの合金、混合物からなる。

【0049】この中で、Al, Au, Ag, Al合金, Au合金, Ag合金, 等のように、反射率が大きいものは、コントラスト比が大きくなり書き換え特性が良好である。単体より合金の方が接着力が大きくなる。この場合の主成分となるAl, Au, Ag等以外の元素の含有量はAl合金同様に、0.5原子%以上5原子%以下の範囲にすると、コントラスト比が大きく、また接着力も大きくでき良好であった。1原子%以上2原子%以下の範囲ではより良くなった。

【0050】反射層の材料は、反射層全原子数の95%以上であることが好ましい。上記材料以外の不純物が5原子%以上になると、書き換え回数が1/2以下になる等、書き換え特性の劣化が見られた。

【0051】反射層膜厚が30nmより薄い場合、強度が弱く、熱拡散が小さく記録膜流動が起きやすいため、1万回書き換え後のジッターが15%より大きくなる。40nmでは15%まで低下できる。また、反射層膜厚が200nmより厚い場合、それぞれの反射層を作製する時間が長くなり、2行程以上に分ける、またはスパッタリング用の真空室を2室以上設ける等、形成時間が倍増した。また、反射層の膜厚が5nm以下だと均一に製

膜することが難しかった。

【0052】これより、反射層の膜厚は5nm以上、200nm以下が好ましい。

【0053】(15)基板が、表面に直接、トラッキング用の溝を有するポリカーボネート基板1からなることを特徴とする。その代わりに、ポリオレフィン、エポキシ、アクリル樹脂、紫外線硬化樹脂層を表面に形成した化学強化ガラスなどを用いてもよい。強化ガラスの代わりに石英やCaFを用いてもよい。

【0054】また、トラッキング用の溝を有する基板とは、基板表面全てまたは一部に、記録・再生波長を λ としたとき、 $\lambda/8n'$ (n' は基板材料の屈折率)以上の深さの溝を持つ基板である。溝は一周で連続的に形成されていても、途中分割されていてもよい。溝深さが約 $\lambda/6n'$ の時、クロストークが小さくなり好ましいことが分かった。さらに溝深さが約 $\lambda/3n'$ より深い時、基板形成時の歩留まりは悪くなるが、クロスイレースが小さくなり好ましいことが分かった。

【0055】また、その溝幅は場所により異なってもよい。溝部の存在しない、サンプルサーボフォーマットの基板、他のトラッキング方式、その他のフォーマットによる基板等でも良い。溝部とランド部の両方に記録・再生が行えるフォーマットを有する基板でも、どちらか一方に記録を行うフォーマットの基板でも良い。トラックピッチの大きさが小さいと隣のトラックからの信号の漏れが検出されノイズとなるため、トラックピッチはスポット径(光強度が $1/e^2$ となる領域)の $1/2$ 以上であることが好ましい。

【0056】ディスクサイズも12cmに限らず、13cm、8cm、3.5インチ、2.5インチ等、他のサイズでも良い。ディスク厚さも0.6mmに限らず、1.2mm、0.8mm、0.4mm、0.1mm等、他の厚さでも良い。

【0057】第2のディスク部材の代わりに別の構成のディスク部材、または保護用の基板などを用いてもよい。貼り合わせに用いるディスク部材または保護用の基板の紫外線波長領域における透過率が大きい場合、紫外線硬化樹脂によって貼り合わせを行うこともできる。その他の方法で貼り合わせを行ってもよい。また、図7に示すように片面ディスクの場合、貼り合わせ基板14上に反射層6より逆に積層して、最後に基板1を形成するか、貼り合わせしてもよい。記録・再生を行う際に光入射側から上記順に各層が形成されていればよく、作製手順は光入射側から順に積層しなくてもよい。

【0058】貼り合わせ前に前記第1および第2のディスク部材の反射層6、6'上に紫外線硬化樹脂を厚さ約 $10\mu m$ 塗布し、硬化後に貼り合わせを行うと、エラーレートがより低くできる。

【0059】貼り合わせを行わずに、前記第1のディスク部材の反射層6上に紫外線硬化樹脂を厚さ約 $10\mu m$

以上塗布してもよい。

【0060】反射層6がない構造のディスク部材の場合、最も上に積層された層の上に紫外線硬化樹脂を塗布してもよい。

【0061】(16)各層の膜厚、材料についてはそれぞれ単独の好ましい範囲をとるだけでも記録・再生特性等が向上するが、それぞれの好ましい範囲を組み合わせることにより、さらに効果が上がる。

【0062】

【発明の実施の形態】以下、この発明を実施例によって詳細に説明する。

【0063】(1)実施例1

(本発明の情報記録媒体の構成、製法)図1は、この発明の第1実施例のディスク状情報記録媒体の断面構造図を示す。この媒体は次のようにして製作された。

【0064】まず、直径12cm、厚さ0.6mmで表面にトラッキング用の溝を有するポリカーボネート基板1上に、Cr₅₆O₄₄膜からなる吸収率制御層2を膜厚約10nm、膜厚約135nmの(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる保護層3を積層後、Ag₈Ge₁₉Sb₂₆Te₄₇記録膜4を膜厚約14nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる中間層5を膜厚約135nm、Al₉₈Cr₂膜からなる反射層6を膜厚約80nmに順次形成した。積層膜の形成はマグネトロン・スパッタリング装置により行った。こうして第1のディスク部材を得た。

【0065】他方、全く同様の方法により、第1のディスク部材と同じ構成を持つ第2のディスク部材を得た。第2のディスク部材は、ポリカーボネート基板1'上に、Cr₅₆O₄₄膜からなる吸収率制御層2を膜厚約10nm積層後、膜厚約135nmの(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる保護層3、Ag₈Ge₁₉Sb₂₆Te₄₇記録膜4を膜厚約14nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる中間層5を膜厚約135nm、Al₉₈Cr₂膜からなる反射層6を膜厚約80nmに順次形成した。

【0066】その後、前記第1のディスク部材および第2のディスク部材をそれぞれの反射層6、6'同士を接着剤層7を介して貼り合わせ、図1に示すディスク状情報記録媒体(ディスクA)を得た。

【0067】(従来例の情報記録媒体の構成、製法)吸収率制御層の効果を明らかにするため、吸収率制御層を持たない構造のディスク状情報記録媒体を作製した。図2にこの媒体の断面構造図を示した。この媒体は次のようにして製作された。

【0068】まず、直径12cm、厚さ0.6mmで表面にトラッキング用の溝を有するポリカーボネート基板1上に、膜厚約135nmの(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる保護層3を積層後、Ag₈Ge₁₉Sb₂₆Te₄₇記録膜4を膜厚約14nm、(ZnS)

11

80 (SiO₂)₂₀膜よりなる中間層5を膜厚約135 nm、Al₉₈Cr₂膜からなる反射層6を膜厚約80 nmに順次形成した。積層膜の形成はマグネトロン・スパッタリング装置により行った。こうして第1のディスク部材を得た。

【0069】他方、全く同様の方法により、第1のディスク部材と同じ構成を持つ第2のディスク部材を得た。第2のディスク部材は、ポリカーボネイト基板1'上に、膜厚約135 nmの(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる保護層3、Ag₈Ge₁₉Sb₂₆Te₄₇記録膜4を膜厚約14 nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる中間層5を膜厚約135 nm、Al₉₈Cr₂膜からなる反射層6を膜厚約80 nmに順次形成した。

【0070】その後、前記第1のディスク部材および第2のディスク部材をそれぞれの反射層6、6'同士を接着剤層7を介して貼り合わせ、図2に示すディスク状情報記録媒体(ディスクB)を得た。

【0071】(初期結晶化)前記のようにして製作した媒体の記録膜4、4'に次のようにして初期結晶化を行った。なお、記録膜4'についてもまったく同様であるから、以下の説明では記録膜4についてのみ述べることにする。

【0072】媒体を記録トラック上の点の線速度が4 m/sであるように回転させ、スポット形状が媒体の半径方向に長い長円形の半導体レーザ(波長約810 nm)のレーザ光パワーを700 mWにして基板1を通して記録膜4に照射した。スポットの移動は、媒体の半径方向のスポット長の1/4ずつずらした。こうして、初期結晶化を行った。この初期結晶化は1回でもよいが3回繰り返すと初期結晶化によるノイズ上昇を少し低減できた。この初期結晶化は高速で行える利点がある。

【0073】(記録・消去・再生)次に、以上のようにして初期結晶化が完了した記録膜4の記録領域にトラッキングと自動焦点合わせを行いながら、記録用レーザ光のパワーを中間パワーレベルP_e(5 mW)と高パワーレベルP_h(10 mW)との間で変化させて情報の記録を行った。記録トラックの線速度は4 m/s、半導体レーザ波長(λ)は410 nm、レンズの開口数(NA)は0.65である。記録用レーザ光により記録領域に形成される非晶質またはそれに近い部分が記録点となる。この媒体の反射率は結晶状態の方が高く、記録され非晶質状態になった領域の反射率が低くなっている。

【0074】記録用レーザ光の高レベルと中間レベルとのパワー比は1:0.3~1:0.7の範囲が特に好ましい。また、この他に短時間ずつ他のパワーレベルにしてもよい。図3に示したように、1つの記録マークの形成中にウインドウ幅の半分(Tw/2)ずつ中間パワーレベルより低いボトムパワーレベルP_bまでパワーを繰り返し下げ、かつクーリングパワーレベルP_cを記録パルスの最後に持つ波形を生成する手段を持った装置で記録

12

・再生を行うと、再生信号波形の特に低いジッター値およびエラーレートが得られた。クーリングパワーレベルは中間パワーレベルより低く、ボトムパワーレベルより高いか同じレベルである。この波形では、第1パルス幅Tpが記録マークとそのマークの直前に設けられたスペースの長さの組み合わせによって変化する特徴とクーリングパルス幅Tc(記録パルスの最後にP_cレベルまで下げる時間幅)が記録マークとそのマークの後続スペース長の組み合わせにより決定する特徴を持つ。マーク直前のスペース長が短く、マークが長いほどTpは長くなり、マークの直前のスペース長が長く、マークが短いほどTpは長くなる。ただし、媒体の構造によっては6Twマークの記録用記録波形のTpを特に長くした場合、ジッター低減効果が大きかった。また、後続のスペース長が長く、マークが長いほど、Tcは短くなり、後続のスペース長が短く、マークが短いほど、Tcは長くなる。

【0075】図3では3Tw、4Tw、6Tw、11Twの記録波形しか示していないが、5Twは6Twの記録波形の一連の高いパワーレベルのパルス列のうち、Tw/2の高いパワーレベルP_hと直後のTw/2のボトムパワーレベルP_bをそれぞれ一つずつ削減したものである。また、7Tw~10Tw用記録波形は6Tw用記録波形の最後尾の高いパワーレベルのパルスの直前に、Tw/2の高いパワーレベルP_hとTw/2のボトムパワーレベルP_bを、それぞれ、1組ずつ追加したものである。したがって、5組追加したものが11Twである。3Twに対応する最短記録マーク長を0.24 μmとした。記録すべき部分を通り過ぎると、レーザ光パワーを再生(読み出し)用レーザ光の低パワーレベルP_r(1.0 mW)に下げるようにした。記録信号には、情報信号の始端部、終端部に例えば、4Twマークと4Twスペースの繰り返しといったダミーデータが含まれている。始端部にはVFOも含まれている。

【0076】このような記録方法では、既に情報が記録されている部分に対して消去することなく、重ね書きによって新たな情報を記録すれば、新たな情報に書き換えられる。すなわち、単一のほぼ円形の光スポットによるオーバーライトが可能である。

【0077】しかし、書き換え時の最初のディスク1回転または複数回転で、前記のパワー変調した記録用レーザ光の中間パワーレベル(5 mW)またはそれに近いパワーの連続光を照射して、記録されている情報を一たん消去し、その後、次の1回転でボトムパワーレベル(1 mW)と高パワーレベル(10 mW)の間で、または中間パワーレベル(5 mW)と高パワーレベル(10 mW)との間で、情報信号に従ってパワー変調したレーザ光を照射して記録するようにしてもよい。このように、情報を消去してから記録するようにすれば、前に書かれていた情報の消え残りが少ない。従って、線速度を2倍

13

に上げた場合の書き換えも、容易になる。

【0078】これらの方法は、この発明の媒体に用いられる記録膜ばかりでなく他の媒体の記録膜にも有効である。

【0079】(吸収率制御層の効果) 本実施例記載の吸収率制御層を持つ図1に記載の情報記録媒体(ディスクA)および吸収率制御層を持たない図2に記載の従来の情報記録媒体(ディスクB)における、有効消去比について比べたところ、ディスクAでは15dBの消去比があったが、ディスクBでは消え残りが大きく7dBであった。有効消去比は最長記録信号(11Tw)を記録した上に、最短記録信号(3Tw)を記録し始めに記録しておいた11Twの信号の変化を測定した。有効消去比が小さいと、オーバーライト時に消え残りが大きくなるため、大きいことが好ましい。有効消去比が大きくなった原因は吸収率制御層を設けることにより、吸収率比(A_c/A_a)を1より大きくできたためである。

【0080】また、記録マークを透過型電子顕微鏡により観察し、長いマーク(非晶質状態)上に書き換えを行った場合と長いスペース(結晶状態)上に書き換えを行った場合のマークサイズ(マークの面積)を比較した。本実施例の情報記録媒体(ディスクA)の場合、前者が後者よりほとんど同じであることがわかった。吸収率制御が強くされている場合は、前者が後者よりわずか小さくなった。一方、従来の情報記録媒体(ディスクB)では、前者が後者より大きかった。

【0081】吸収率制御層の効果は他の記録方式においても有効だが、特にマークエッジ記録においてエッジ部分を正確に記録しジッター低減をはかる効果が大きい。マークエッジ記録とは、記録マークのエッジ部分を信号

吸収率制御層膜厚(nm) 10回書き換え後のジッター(%) 変調度(%)

(%)

0

3

5

10

20

40

50

これより、吸収率制御層膜厚を薄くするとオーバーライト後のジッターが増加し、また厚くすると、変調度が増加することがわかった。薄くしたときのジッター増加の原因は、 A_c を結晶状態での記録膜における吸収率、 A_a を非晶質状態での記録膜における吸収率と定義した時、吸収率比(A_c/A_a)が小さくなることから吸収率制御が足りなくなり、消え残りが生じるためと考えられる。吸収率比(A_c/A_a)は実測できないため、光学計算により求めた。これより、吸収率制御層膜厚は3nm以上、40nm以下が好ましく、5nm以上、20

14

*の“1”に、マーク間およびマーク内を信号の“0”に対応させた記録方式のことをいう。

【0082】(吸収率制御層膜厚) 本実施例で吸収率制御層2、2'に用いた膜の膜厚を変化させ、オーバーライト後のジッター(σ/Tw)を測定したところ次のようになった。

【0083】ジッターとは記録マークのエッジ部の位置を再生した際、再生信号がウインドウ幅(Tw)に対してどの程度ゆらいているかを示す指標である。ジッター値が大きくなるとエッジ部の検出位置がウインドウ幅をほぼ占めるため、記録信号を正確に再生できなくなる。そこでジッターは小さい方が好ましい。ジッター測定におけるウインド幅(Tw)は20ns、最短記録信号は3Tw、最長記録信号は11Twでこれらをランダムに記録している。これらの測定には再生等化回路を使用した。

【0084】吸収率制御層膜厚(nm)に対し、オーバーライト後の前エッジおよび後エッジのジッター値の2乗平均の値(%)と変調度(%)を示した。ジッターについては以後特に明記しない場合は、前エッジおよび後エッジのジッター値の2乗平均値を示す。

【0085】変調度(Mod)の計算は次の式に従って行った。

【0086】

$$MOD(\%) = 100 \times (I_c - I_a) / I_c$$

ここで、 I_c はEFM信号記録時の結晶(消去)状態の反射率の一番高いレベル、 I_a はEFM信号記録時の非晶質(記録)状態の反射率の一番低いレベルである。

【0087】

$$Mod(\%) = 100 \times (I_c - I_a) / I_c$$

nm以下であればより好ましい。

25	—
15	—
13	
13	48
13	47

—	43
—	38

nm以下であればより好ましい。

【0088】本実施例で吸収率制御層2、2'に用いた膜の材料を変え、光学定数を変化させた場合について、屈折率n、消衰係数kの入力値を変化させて光学計算した。これらは再生光の波長における値である。まず、kを2に保ち、nを変化させ、吸収率比(A_c/A_a)を1.05にしたときの変調度を求めたところ次のようになった。

【0089】

n コントラスト比

15

0. 5	3 5
1	4 0
1. 5	4 3
2	4 7
3	7 5
4	4 7
5	4 3
6	4 0

これより、吸収率制御層の n を変化させると変調度が変わることがわかった。これより、吸収率制御層の n は 1. 5 以上、5 以下が好ましく、2 以上、4 以下であればより好ましい。

【0090】次に、 n を2に保ち、 k を変化させ、吸収率比 (A_c/A_a) を1. 05以上にしたときの変調度を求めたところ次のようになった。

【0091】

k	変調度
0	2 0
0. 2	3 0

吸収率制御層組成	ジッター (%)	記録感度 (%)
Cr ₄₀ O ₆₀	21	未測定
Cr ₄₆ O ₅₄	18	未測定
Cr ₄₉ O ₅₁	15	未測定
Cr ₅₃ O ₄₇	13	+10
Cr ₅₆ O ₄₄	13	+5
Cr ₅₈ O ₄₂	13	+5
Cr ₆₄ O ₃₆	13	0
Cr ₆₆ O ₃₄	—	0
Cr ₈₀ O ₂₀	—	-5

これより、吸収率制御層成分に対するCr量を多くするとオーバーライト後のジッターが低減できることがわかった。ジッターが低減する原因は、吸収率比 (A_c/A_a) が大きく、消え残りが生じにくいためと考えられる。これより、吸収率制御層全成分に対するCr量は15mol%以上が好ましい。また、Crのみの場合は、Cr₇₆O₂₄より熱伝導率が大きく記録感度が低下する。従って、22mol%以上、43mol%以下であればより好ましい。吸収率制御層の組成比については、ラザフォード後方散乱分析法によってCrとOの比を測定した。

【0094】本実施例で吸収率制御層2、2' に用いたCr-O膜に代わる材料としては、V-O、Co-O、Cu-O、Mo-O、W-O、Fe-O、Sb-O、Mn-O、Ti-O、Ge-O、Pt-O、Ni-O、Nb-O、Pd-O、Be-O、Ta-Oを用いると同様の結果が得られた。この他、Ta-N、Al-N、B-N、Cr-N、Ge-N、Hf-N、Si-N、Al-Si-N系材料、Si-O-N系材料、Ti-N、Zr-N、なども用いることが出来る。

【0095】この他、Si-O、Al-O、Be-O、

16

* 0. 4	4 3
0. 8	4 5
1	4 7
2	4 8
3	4 7
4	4 3
5	4 0

これより、吸収率制御層の k を変化させると変調度が変わることがわかった。これより、吸収率制御層の k は 0. 4 以上、4 以下が好ましく、1 以上、3 以下であればより好ましい。

【0092】本実施例で吸収率制御層2、2' に用いたCr-Oの組成比を変化させ、オーバーライト後のジッター (σ/T_w) および記録感度を測定したところ次のようになった。記録感度はCr₇₆O₂₄の場合を基準とし、良くなった場合を+、悪くなった場合を-、変わらない場合を0で示した。

【0093】

*

Bi-O、Ni-O、Pb-O、Pd-O、Sn-O、Sc-O、Sr-O、Th-O、Te-O、Y-O、Zr-O、などの酸化物、ZnS、Sb₂S₃、CdS、In₂S₃、Ga₂S₃、GeS、SnS₂、PbS、Bi₂S₃、SrS、MgS、CrS、CeS、Ta₂S₅、などの硫化物、SnSe₂、Sb₂Se₃、CdSe、ZnSe、In₂Se₃、Ga₂Se₃、GeSe、GeSe₂、SnSe、PbSe、Bi₂Se₃などのセレン化物、CeF₃、MgF₂、CaF₂、TiF₃、NiF₃、FeF₂、FeF₃などの弗化物、あるいはSi、Ge、TiB₂、B₄C、B、CrB、HfB₂、TiB₂、WB、などのホウ素化物、C、Cr₃C₂、Cr₂₃C₆、Cr₇C₃、Fe₃C、Mo₂C、WC、W₂C、HfC、TaC、CaC₂、などの炭化物または、上記の材料に近い組成のものを用いてもよいが各吸収率制御層の k は 0. 4 以上、4 以下であることが好ましい。また、これらの混合材料でもよい。これら吸収率制御層は化学量論組成からずれた不定比化合物であると、消衰係数 k が 0. 4 より大きくなるため好ましい。

【0096】これらのなかでは、Cr-Oは接着力が大きく、熱安定性も高いため好ましかった。吸収率制御

層材料中の化合物および／または金属単体の融点が記録膜の融点（約600℃）より高いと、1万回書き換え時のジッター上昇が小さくできる。両者の融点が600℃以上の場合、3%以下に抑制できよこのましい。

【0097】吸収率制御層は、図4に示したように光学特性が波長に対して急激な変化をしない材料を選ぶ必要がある。波長が変化した際に急激な変化がある材料を使用すると、生産性が低下したり、環境温度によって光源波長のずれが生じた場合に光学特性が変わり、再生特性が悪くなるという欠点がある。

【0098】また、吸収率制御層中の不純物元素が吸収率制御層成分の2原子%を超えると10回書き換え後の前エッジまたは後エッジのジッターが15%を超えることがわかった。さらに不純物元素が5原子%を超えるとジッターが18%以上になることがわかった。したがって、吸収率制御層中の不純物元素が吸収率制御層成分の5原子%以下が書き換え特性の劣化を少なく出来、好ましい。2原子%以下であるとさらに好ましかった。

【0099】青色レーザでは赤色レーザに比べて高出力のレーザの作製が困難なため、媒体の記録感度がより必要である。そのため、吸収率制御層に熱伝導率が高い材料、例えばAu、Al、Cu等を用いると記録膜が急冷されて消え残りが生じ易くなるため、好ましくない。しかし、中間層の膜厚を100nm以上と非常に厚くすれば、反射層方向への熱の逃げを抑制してやや徐冷な構造になるため熱伝導率の高い材料を使用することが可能である。

【0100】（保護層）本実施例では、保護層2を（ZnS）₈₀（SiO₂）₂₀により形成している。

【0101】保護層2の（ZnS）₈₀（SiO₂）₂₀に代わる材料としては、ZnSとSiO₂の混合比を変えたものが好ましい。また、ZnS、Si-N系材料、Si-O-N系材料、SiO₂、SiO、TiO₂、Al₂O₃、Y₂O₃、CeO₂、La₂O₃、In₂O₃、GeO、GeO₂、PbO、SnO、SnO₂、BeO、Bi₂O₃、TeO₂、WO₂、WO₃、Sc₂O₃、Ta₂O₅、ZrO₂、Cu₂O、MgOなどの酸化物、Ta₃N₅、Al₃N、BN、Si₃N₄、GeN、Al-Si-N系材料（例えばAlSiN₂）などの窒化物、ZnS、Sb₂S₃、CdS、In₂S₃、Ga₂S₃、GeS、SnS₂、PbS、Bi₂S₃などの硫化物、SnSe₂、Sb₂Se₃、CdSe、ZnSe、In₂Se₃、Ga₂Se₃、GeSe、GeSe₂、SnSe、PbSe、Bi₂Se₃などのセレン化物、CeF₃、MgF₂、CaF₂などの弗化物、あるいはSi、Ge、TiB₂、B₄C、B、C、または、上記の材料に近い組成のものを用いてもよい。また、ZnS-SiO₂、ZnS-Al₂O₃、などこれらの混合材料の層やこれらの多重層でもよい。この中で、ZnSはnが大きく変調度を大きく保つことができるため、これを60mol%以上含む混合物の場合、

ZnSのnが大きい点と酸化物の化学安定性の良い点が組み合わされる。ZnSはさらにスパッタレートが大きく、ZnSが80mol%以上を占めると製膜時間が短くできる。その他の硫化物、セレン化物でもこれに近い特性が得られた。

【0102】これら化合物における元素比は、例えば酸化物、硫化物において金属元素と酸素元素の比、または金属元素と硫化物元素については、Al₂O₃、Y₂O₃、La₂O₃は2:3、SiO₂、ZrO₂、GeO₂は1:2、Ta₂O₅は2:5、ZnSは1:1という比をとるかその比に近いことが好ましいが、その比から外れていても同様の効果は得られる。上記整数比から外れている場合、例えばAl-OはAlとOの比率がAl₂O₃からAl量で±10原子%以下、Si-OはSiとOの比率がSiO₂からSi量で±10原子%以下等、金属元素量のずれが10原子%以下が好ましい。10原子%以上ずれると、光学特性が変化するため、変調度が10%以上低下した。

【0103】保護層2および保護層2の代わりに材料は、各保護層全原子数の90%以上であることが好ましい。上記材料以外の不純物が10原子%以上になると、書き換え回数が1/2以下になる等、書き換え特性の劣化が見られた。

【0104】本実施例で用いた保護層nが2.4以上にすると変調度が47%にできより好ましい。消費係数については0または0に近いことが好ましい。

【0105】保護層を2層以上にし、記録膜側の保護層材料をCr₂O₃にすると、多数回書き換え時に記録膜へZn、Sの拡散を抑制でき、書き換え特性が良好であることがわかった。

【0106】記録膜側の保護層材料のCr₂O₃に代わる材料としては、CoOまたはGeO₂、NiO、これらとCr₂O₃の混合物が好ましい。次いで、Cr₂O₃にSiO₂、Ta₂O₅、Al₂O₃、ZrO₂-Y₂O₃を混合した混合物が良好である。これら酸化物は消費係数kが小さく、下部界面層における吸収が非常に小さい。そのため、変調度が大きく保てるという利点がある。

【0107】また、AlN、BN、CrN、Cr₂N、GeN、HfN、Si₃N₄、Al-Si-N系材料（例えばAlSiN₂）、Si-N系材料、Si-O-N系材料、Ta₃N₅、TiN、ZrN、などの窒化物は接着力が大きくなり、外部衝撃による情報記録媒体の劣化が小さく、より好ましい。窒素が含まれた記録膜組成またはそれに近い組成の材料でも接着力が向上する。

【0108】その他、BeO、Bi₂O₃、CeO₂、Cu₂O、CuO、CdO、Dy₂O₃、FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄、GeO、GeO₂、HfO₂、In₂O₃、La₂O₃、MgO、MnO、MoO₂、MoO₃、NbO、NbO₂、PbO、PdO、SnO、SnO₂、Sc₂O₃、SrO、ThO₂、TiO₂、Ti

ZrO_2 , TiO_2 , TeO_2 , VO , V_2O_3 , VO_2 , WO_3 , などの酸化物, C , Cr_3C_2 , Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , Fe_3C , Mo_2C , WC , W_2C , HfC , TaC , CaC_2 , などの炭化物または、上記の材料に近い組成のものを用いてもよい。また、これらの混合材料でもよい。

【0109】記録膜側の保護層を設けた場合は、 Zn , S 等の記録膜中への拡散が防止でき、消え残りが増加するのを抑制できる。さらに、記録感度を低下させないためには、25nm以下とすることが好ましく、以下ではより好ましかった。均一な膜形成ができるのは約2nm以上であり、5nm以上がさらに良好であった。これより、記録膜側の保護層膜厚を2~25nmとすると記録・再生特性がより良くなり、好ましい。

【0110】（記録膜）本実施例では、記録膜4を $\text{Ag}_{19}\text{Sb}_{26}\text{Te}_{47}$ により形成している。

【0111】記録膜4の $\text{Ag}_{19}\text{Sb}_{26}\text{Te}_{47}$ に代わる材料としては、 Ag-Ge-Sb-Te 系材料で組成比の異なるものが変調度が大きくなり好ましい。記録*

記録膜膜厚	10回書き換え後のジッター	1万回書き換え後のジッター
4	23	—
6	18	—
7	15	15
10	14	14
20	15	15
25	—	20
35	—	25

これより、記録膜膜厚を薄くすると記録膜流動や偏析による、10回書き換え後のジッターが増加し、また厚くすると、1万回書き換え後のジッターが増加することがわかった。これより、記録膜膜厚は6nm以上、25nm以下が好ましく、7nm以上、20nm以下であればより好ましい。

【0114】（中間層）本実施例では、中間層5を ZnS-SiO_2 により形成している。

【0115】中間層5の ZnS-SiO_2 に代わる材料としては、 Si-N 系材料, Si-O-N 系材料, ZnS , SiO_2 , SiO , TiO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 , In_2O_3 , GeO , GeO_2 , PbO , SnO , SnO_2 , BeO , Bi_2O_3 , TeO_2 , WO_3 , Sc_2O_3 , Ta_2O_5 , ZrO_2 , Cu_2O , MgO などの酸化物, TaN , AlN , BN , Si_3N_4 , GeN , Al-Si-N 系材料 (例えば AlSiN_2) などの窒化物, ZnS , Sb_2S_3 , CdS , In_2S_3 , Ga_2S_3 , GeS , SnS_2 , PbS , Bi_2S_3 などの硫化物, SnSe_2 , Sb_2Se_3 , CdSe , ZnSe , In_2Se_3 , Ga_2Se_3 , GeSe , GeSe_2 , SnSe , PbSe , Bi_2Se_3 などのセレン化物, CeF_3 , MgF_2 , CaF_2 などの弗化物、あるいは Si , Ge , TiB_2 , B_4C , B , C , または、上記

*膜中の Ag 量が多いと短波長での反射率変化が大きくなるが、結晶化速度は遅くなる。従って、添加される Ag 量が2原子%以上、10原子%以下が好ましい。しかし、 Ag の添加されていない Ge-Sb-Te 系材料でもオーバーライトは可能である。し、 Ag の代わりに Ge-Sb-Te に Ag の代わりに記録膜へ添加する元素としては、 Cr , W , Mo , Pt , Co , Ni , Pd , Si , Au , Cu , V , Mn , Fe , Ti , Bi のいずれかのうちの少なくとも一つで置き換えても、オーバーライト特性が良好であることがわかった。

【0112】本実施例で記録膜4、4'に用いた記録膜の膜厚を変化させ、10回書き換え後および10万回書き換え後のジッター (σ/Tw) を測定したところ次のようになった。記録膜膜厚 (nm) に対し、10回書き換え後については前エッジまたは後エッジのジッターの悪い方の値 (%) を、1万回書き換え後については前エッジのジッター値 (%) を示した。

【0113】

の材料に近い組成のものを用いてもよい。また、 ZnS-SiO_2 , $\text{ZnS-Al}_2\text{O}_3$, などこれらの混合材料の層やこれらの多重層でもよい。この中で、屈折率が小さい材料用いると変調度を大きくできる。屈折率が2.1以下だと変調度を47%以上にでき、より良好なことがわかった。消衰係数については0または0に近いことが好ましい。

【0116】これら化合物における元素比は、例えば酸化物, 硫化物において金属元素と酸素元素の比, または金属元素と硫化物元素については, Al_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 は2:3, SiO_2 , ZrO_2 , GeO_2 は1:2, Ta_2O_5 は2:5, ZnS は1:1という比をとるかその比に近いことが好ましいが、その比から外れていても同様の効果は得られる。上記整数比から外れている場合、例えば Al-O は Al と O の比率が Al_2O_3 から Al 量で±10原子%以下, Si-O は Si と O の比率が SiO_2 から Si 量で±10原子%以下等、金属元素量のずれが10原子%以下が好ましい。10原子%以上ずれると、光学特性が変化するため、変調度が10%以上低下した。

【0117】中間層5および中間層5の代わりに材料は、各保護層全原子数の90%以上であることが好ましい。上記材料以外の不純物が10原子%以上になると、

21

書き換え回数が $1/2$ 以下になる等、書き換え特性の劣化が見られた。

【0118】記録膜側に中間層を2層以上にし、記録膜側の中間層材料を Cr_2O_3 にすると、多数回書き換え時に記録膜へ Zn 、 S の拡散を抑制でき、書き換え特性が良好であることがわかった。

【0119】（反射層）本実施例で反射層6に用いた $\text{Al}-\text{Cr}$ の代わりに反射層の材料としては、 $\text{Al}-\text{Ag}$ 、 $\text{Al}-\text{Cu}$ 、 $\text{Al}-\text{Ti}$ 等 Al 合金を主成分とするものが好ましい。 Al も使用可能である。

【0120】これより、 Al 合金中の Al 以外の元素の含有量は0.5原子%以上4原子%以下の範囲にすると、多数回書き換え時の特性およびビットエラーレートが良好になり、1原子%以上2原子%以下の範囲ではより良好になることがわかった。上記以外の Al 合金でも同様の特性が得られた。

【0121】次いで、 Au 、 Ag 、 Cu 、 Ni 、 Fe 、 Co 、 Cr 、 Ti 、 Pd 、 Pt 、 W 、 Ta 、 Mo 、 Sb 、 Bi 、 Dy 、 Cd 、 Mn 、 Mg 、 V の元素単体、または Au 合金、 Ag 合金、 Cu 合金、 Pd 合金、 Pt 合金、などこれらを主成分とする合金、あるいはこれら同志の合金よりなる層を用いてもよい。このように、反射層は、金属元素、半金属元素、これらの合金、混合物からなる。

【0122】この中で、 Al 、 Au 、 Ag 、 Al 合金、 Au 合金、 Ag 合金、等のように、反射率が大いものは、コントラスト比が大きくなり書き換え特性が良好である。単体より合金の方が接着力が大きくなる。この場合の主成分となる Al 、 Au 、 Ag 等以外の元素の含有量は Al 合金同様に、0.5原子%以上5原子%以下の範囲にすると、コントラスト比が大きく、また接着力も大きくでき良好であった。1原子%以上2原子%以下の範囲ではより良くなった。

【0123】反射層の材料は、反射層全原子数の95%以上であることが好ましい。上記材料以外の不純物が5原子%以上になると、書き換え回数が $1/2$ 以下になる等、書き換え特性の劣化が見られた。

【0124】反射層膜厚が30nmより薄い場合、強度が弱く、熱拡散が小さく記録膜流動が起きやすいため、1万回書き換え後のジッターが15%より大きくなる。40nmでは15%まで低下できる。また、反射層膜厚が200nmより厚い場合、それぞれの反射層を作製する時間が長くなり、2行程以上に分ける、またはスパッタリング用の真空室を2室以上設ける等、形成時間が倍増した。また、反射層の膜厚が5nm以下だと均一に製膜することが難しかった。

【0125】これより、反射層の膜厚は5nm以上、200nm以下が好ましい。

【0126】（基板）本実施例では、表面に直接、トラッキング用の溝を有するポリカーボネート基板1を用い

22

ているが、その代わりに、ポリオレフィン、エポキシ、アクリル樹脂、紫外線硬化樹脂層を表面に形成した化学強化ガラスなどを用いてもよい。強化ガラスの代わりに石英や CaF_2 を用いてもよい。

【0127】また、トラッキング用の溝を有する基板とは、基板表面全てまたは一部に、記録・再生波長を λ としたとき、 $\lambda/8n'$ （ n' は基板材料の屈折率）以上の深さの溝を持つ基板である。溝は一周で連続的に形成されていても、途中分割されていてもよい。溝深さが約 $\lambda/6n'$ の時、クロストークが小さくなり好ましいことが分かった。さらに溝深さが約 $\lambda/3n'$ より深い時、基板形成時の歩留まりは悪くなるが、クロスイレースが小さくなり好ましいことが分かった。

【0128】また、その溝幅は場所により異なってもよい。溝部の存在しない、サンプルサーボフォーマットの基板、他のトラッキング方式、その他のフォーマットによる基板等でも良い。溝部とランド部の両方に記録・再生が行えるフォーマットを有する基板でも、どちらか一方に記録を行うフォーマットの基板でも良い。トラックピッチの大きさが小さいと隣のトラックからの信号の漏れが検出されノイズとなるため、トラックピッチはスポット径（光強度が $1/e^2$ となる領域）の $1/2$ 以上であることが好ましい。

【0129】ディスクサイズも12cmに限らず、13cm、8cm、3.5インチ、2.5インチ等、他のサイズでも良い。ディスク厚さも0.6mmに限らず、1.2mm、0.8mm、0.4mm、0.1mm等、他の厚さでも良い。

【0130】本実施例では、まったく同様の方法により、2つのディスク部材を作製し、接着剤層を介して、前記第1および第2のディスク部材の反射層6、6'同士を貼り合わせているが、第2のディスク部材の代わりに別の構成のディスク部材、または保護用の基板などを用いてもよい。貼り合わせに用いるディスク部材または保護用の基板の紫外線波長領域における透過率が大い場合、紫外線硬化樹脂によって貼り合わせを行うこともできる。その他の方法で貼り合わせを行ってもよい。また、図7に示すように片面ディスクの場合、貼り合わせ基板14上に反射層6より逆に積層して、最後に基板1を形成するか、貼り合わせしてもよい。記録・再生を行う際に光入射側から上記順に各層が形成されていればよく、作製手順は光入射側から順に積層しなくてもよい。

【0131】本実施例では、2つのディスク部材を作製し、接着剤層7を介して、前記第1および第2のディスク部材の反射層6、6'同士を貼り合わせているが、貼り合わせ前に前記第1および第2のディスク部材の反射層6、6'上に紫外線硬化樹脂を厚さ約 $10\mu\text{m}$ 塗布し、硬化後に貼り合わせを行うと、エラーレートがより低くできる。

【0132】本実施例では、2つのディスク部材を作製

し、接着剤層7を介して、前記第1および第2のディスク部材の反射層6同士を貼り合わせているが、貼り合わせを行わずに、前記第1のディスク部材の反射層6上に紫外線硬化樹脂を厚さ約 $10\mu\text{m}$ 以上塗布してもよい。

【0133】反射層6がない構造のディスク部材の場合、最も上に積層された層の上に紫外線硬化樹脂を塗布してもよい。

【0134】（各層の膜厚、材料）各層の膜厚、材料についてはそれぞれ単独の好ましい範囲をとるだけでも記録・再生特性等が向上するが、それぞれの好ましい範囲を組み合わせることににより、さらに効果が上がる。

【0135】（2）実施例2

（構成、製法）

（本発明の情報記録媒体の構成、製法）図5は、この発明の第2実施例のディスク状情報記録媒体の断面構造図を示す。この媒体は次のようにして製作された。

【0136】まず、直径 12cm 、厚さ 0.6mm で表面にトラッキング用の溝を有するポリカーボネイト基板8上に、膜厚約 100nm の $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 膜よりなる保護層9を積層後、 $\text{Ag}_8\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{26}\text{Te}_{47}$ 記録膜10を膜厚約 10nm 、 $(\text{ZnS})_{80}$

$(\text{SiO}_2)_{20}$ 膜よりなる中間層11を膜厚約 50nm 、 $\text{Al}_{98}\text{Cr}_2$ 膜からなる反射層12を膜厚約 80nm に順次形成した。積層膜の形成はマグネトロン・スパッタリング装置により行った。こうして第1のディスク部材を得た。

【0137】他方、全く同様の方法により、第1のディスク部材と同じ構成を持つ第2のディスク部材を得た。第2のディスク部材は、ポリカーボネイト基板8'上に、膜厚約 100nm の $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 膜よりなる保護層9、 $\text{Ag}_8\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{26}\text{Te}_{47}$ 記録膜10を膜厚約 10nm 、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 膜よりなる中間層11を膜厚約 50nm 、 $\text{Al}_{98}\text{Cr}_2$ 膜からなる反射層12を膜厚約 80nm に順次形成した。

【0138】その後、前記第1のディスク部材および第2のディスク部材をそれぞれの反射層12、12'同士を接着剤層13を介して貼り合わせ、図5に示すディスク状情報記録媒体Cを得た。

【0139】（従来例の情報記録媒体の構成、製法）実施例2に記載の情報記録媒体の効果を明らかにするため、中間層膜厚の異なるディスク状情報記録媒体を作製した。この媒体は次のようにして製作された。

【0140】まず、直径 12cm 、厚さ 0.6mm で表面にトラッキング用の溝を有するポリカーボネイト基板8上に、膜厚約 100nm の $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 膜よりなる保護層9を積層後、 $\text{Ag}_8\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{26}\text{Te}_{47}$ 記録膜10を膜厚約 10nm 、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 膜よりなる中間層11を膜厚約 20nm 、 $\text{Al}_{98}\text{Cr}_2$ 膜からなる反射層12を膜厚約 80nm に順次形成した。積層膜の形成はマグネトロン

・スパッタリング装置により行った。こうして第1のディスク部材を得た。

【0141】他方、全く同様の方法により、第1のディスク部材と同じ構成を持つ第2のディスク部材を得た。第2のディスク部材は、ポリカーボネイト基板8'上に、膜厚約 100nm の $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 膜よりなる保護層9、 $\text{Ag}_8\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{26}\text{Te}_{47}$ 記録膜10を膜厚約 10nm 、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 膜よりなる中間層11を膜厚約 20nm 、 $\text{Al}_{98}\text{Cr}_2$ 膜からなる反射層12を膜厚約 80nm に順次形成した。

【0142】その後、前記第1のディスク部材および第2のディスク部材をそれぞれの反射層12、12'同士を接着剤層13を介して貼り合わせた、ディスク状情報記録媒体Dを得た。

【0143】（中間層膜厚が厚くなる効果）本実施例記載の中間層膜厚を厚くしたディスクC（図5）および中間層膜厚の薄い従来ディスクDにおける、有効消去比について比べたところ、ディスクCでは 15dB の消去比があったが、ディスクDでは消え残りが大きく 7dB であった。有効消去比は最長記録信号（ 11Tw ）を記録した上に、最短記録信号（ 3Tw ）を記録し始めに記録しておいた 11Tw の信号の変化をの測定した。有効消去比が小さいと、オーバーライト時に消え残りが大きくなるため、大きいことが好ましい。有効消去比が大きできた原因は中間層膜厚を厚くすることにより、吸収率比（ A_c/A_a ）を1より大きくできたためである。

【0144】中間層膜厚を変えて、有効消去比が大きかつ変動度も大きくなる膜厚 $d(\text{nm})$ を調べたところ、 a を0以上の整数、 b を中間層の屈折率、 $\lambda(\text{nm})$ を再生波長としたとき、次ぎのような関係にあった。

$$\begin{aligned} & \text{【0145】 } 0.5 \times a \times \lambda \div b + 0.16 \leq d \leq 0.5 \times a \times \lambda \div b + 0.39 \\ & \text{また、記録マークを透過型電子顕微鏡により観察し、長いマーク（非晶質状態）上に書き換えを行った場合と長いスペース（結晶状態）上に書き換えを行った場合のマークサイズ（マークの面積）を比較した。本実施例の情報記録媒体（ディスクC）の場合、前者が後者よりほとんど同じであることがわかった。吸収率制御が強くなされている場合は、前者が後者よりわずかに小さくなった。一方、情報記録媒体（ディスクD）では、前者が後者より大きかった。} \end{aligned}$$

【0146】（吸収率制御層のある媒体の構成、製法）図6は、この発明の第2実施例のディスク状情報記録媒体（ディスクC）に吸収率制御層を追加すると、吸収率比が大きくなった。このディスク状情報記録媒体（ディスクE）の断面構造図を示す。この媒体は次のようにして製作された。

【0147】まず、直径 12cm 、厚さ 0.6mm で表面にトラッキング用の溝を有するポリカーボネイト基

25

板8上に、膜厚約100nmの(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる保護層9を積層後、Ag₈Ge₁₉Sb₂₆Te₄₇記録膜10を膜厚約10nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる中間層11を膜厚約50nm、Cr₅₆O₄₄膜からなる吸収率制御層14を膜厚約10nm、Al₉₈Cr₂膜からなる反射層12を膜厚約80nmに順次形成した。積層膜の形成はマグネトロン・スパッタリング装置により行った。こうして第1のディスク部材を得た。

【0148】他方、全く同様の方法により、第1のディスク部材と同じ構成を持つ第2のディスク部材を得た。第2のディスク部材は、ポリカーボネイト基板8'上に、膜厚約100nmの(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる保護層9、Ag₈Ge₁₉Sb₂₆Te₄₇記録膜10を膜厚約10nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる中間層11を膜厚約50nm、Cr₅₆O₄₄膜からなる吸収率制御層14'を膜厚約10nm、Al₉₈Cr₂膜からなる反射層12を膜厚約80nmに順次形成した。

【0149】その後、前記第1のディスク部材および第2のディスク部材をそれぞれの反射層12、12'同士を接着剤層13を介して貼り合わせ、図6に示すディスク状情報記録媒体(ディスクE)を得た。

【0150】ディスクEでディスクC~Dと同様に有効消去比を測定したところ、18dBと良好であった。

【0151】吸収率制御層膜厚は3nm以上、40nm以下が好ましく、5nm以上、20nm以下であればより好ましい。

【0152】本実施例に記載していない事項は実施例1と同様である。

【0153】

【発明の効果】以上説明したように、この発明の情報記録媒体すなわち、基板上に、光の照射によって生じる原子配列変化により情報が記録される情報記録用薄膜を記

26

録層として備え、かつ再生波長における前記記録膜の非晶質状態のn(屈折率)が結晶状態のnより大きいことを特徴とする情報記録媒体によれば、青色レーザ用高密度の書き換え可能な相転移型の情報記録用媒体として用いる場合、記録特性が良好となる。

【0154】非晶質状態の反射率が結晶状態の反射率より低い媒体では、吸収率制御層を有すると記録膜の吸収率を $A_c > A_a$ とすることができ、消え残りが低減できる。

【0155】保護層は記録膜と基板の間に設けられ、記録膜を保護する効果、C/Nを大きくする効果をもつ。反射層は書き換え可能回数を増加する効果がある。中間層は、さらにC/Nを向上する効果がある。非晶質状態の反射率が結晶状態の反射率より高い媒体では、中間層膜厚を最適にすると、吸収率制御を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1に記載の情報記録媒体の構造断面図を示す。

【図2】従来構造の情報記録媒体の構造断面図を示す。

【図3】本発明の情報記録媒体の記録・再生特性評価に用いた記録波形を示す。

【図4】本発明の吸収率制御層の光学特性を示す。

【図5】本発明の実施例2に記載の情報記録媒体の構造断面図を示す。

【図6】本発明の実施例2に記載の情報記録媒体の構造断面図を示す。

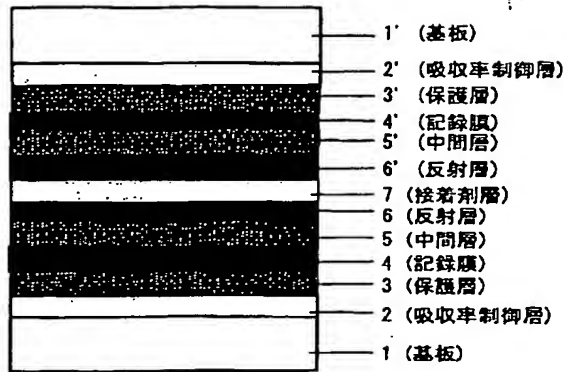
【図7】本発明の実施例1に記載の片面情報記録媒体の構造断面図を示す。

【符号の説明】

30 T…ウインド幅(Tw)、P_c…クーリングパルスパワーレベル、P_e…中間パワーレベル、P_h…高パワーレベル、P_p…プリヒートパワーレベル、P₁…パワーが0のレベル、T_c…クーリングパルス幅、T_p…第1パルス幅。

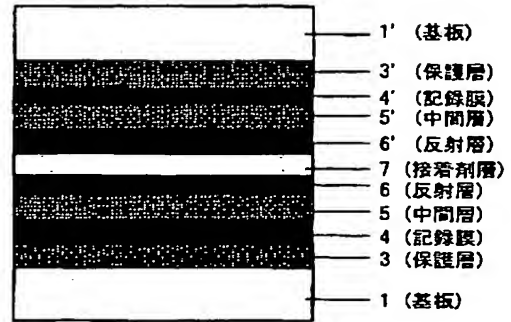
【図1】

図1



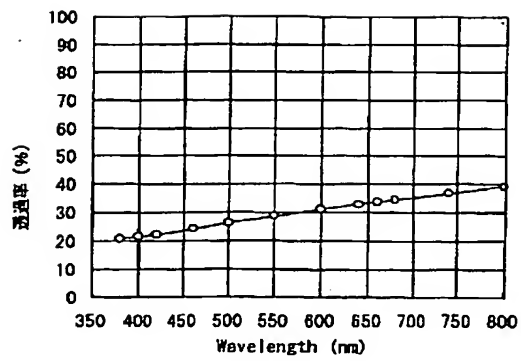
【図2】

図2



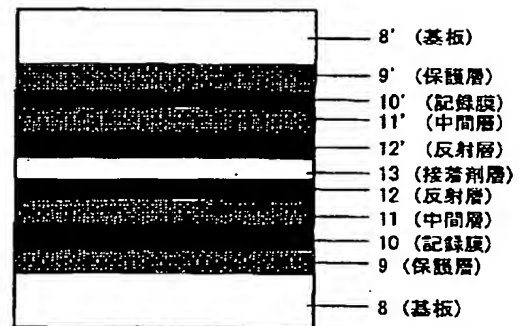
【図4】

図4



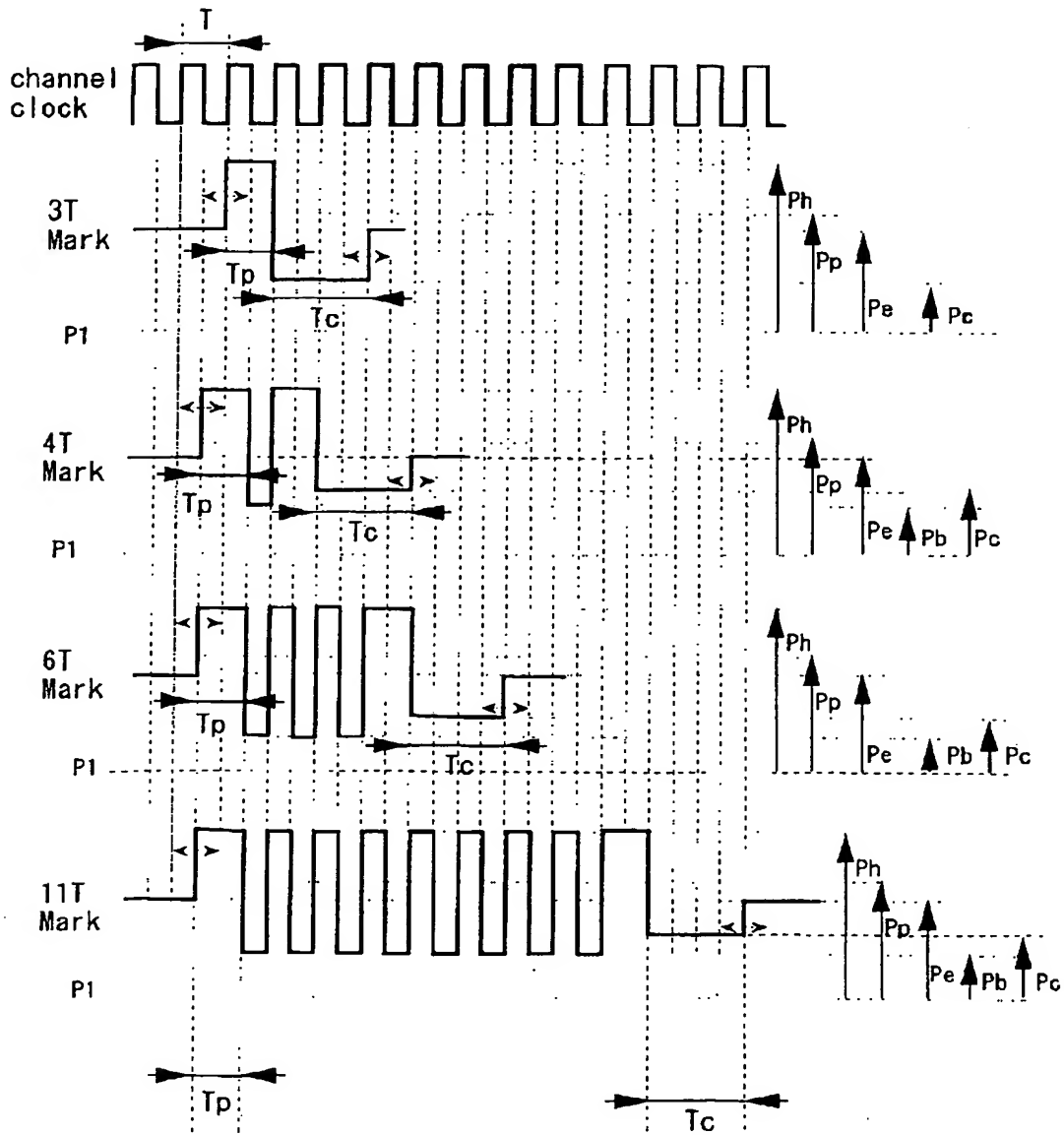
【図5】

図5



【図3】

図3



【図6】

【図7】

図6

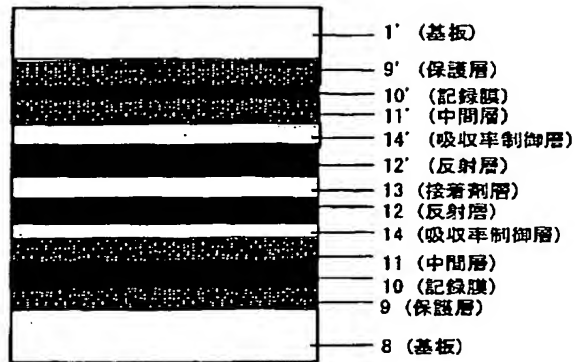
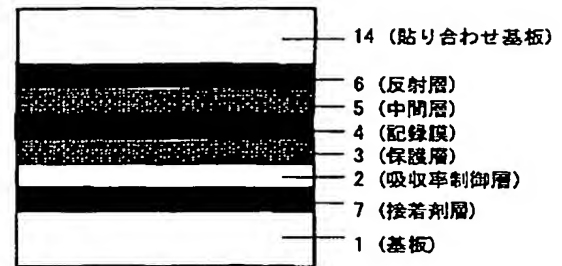


図7



フロントページの続き

(72)発明者 寺尾 元康
 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地
 株式会社日立製作所中央研究所内
 (72)発明者 安藤 圭吉
 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地
 株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者 安齋 由美子
 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地
 株式会社日立製作所中央研究所内
 Fターム(参考) 5D029 JC02 JC06 JC20 LA14 LB01
 LB07 LB11 LC05 LC06